

Exercice 1. Solubilité du nitrite d'argent

1. Les ions NO_2^- prédominent largement lorsque $\text{pH} \gg \text{p}K_A$. Dans ce cas, on peut négliger leur comportement basique car ils ne se transforment pas en leur acide conjugué.

Le calcul de la solubilité est alors classique : à l'équilibre de la réaction de dissolution (solution saturée), $[\text{Ag}^+]_{eq} = [\text{NO}_2^-]_{eq} = s$ et $K_s = \frac{[\text{Ag}^+]_{eq} \times [\text{NO}_2^-]_{eq}}{(C^\circ)^2}$ d'où

$$s = C^\circ \sqrt{K_s} = C^\circ 10^{-\text{p}K_s/2} = 1,3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

2. HNO_2 prédomine largement lorsque $\text{pH} \ll \text{p}K_A$.

Tous les ions NO_2^- produit par la dissolution (d'avancement $x_{eq} = s$) réagissent à leur tour lors d'une réaction acido-basique avec les ions H_3O^+ pour former HNO_2 lors d'une réaction quasi-totale.

On en déduit $[\text{HNO}_2]_{eq} \simeq s$.

De plus on sait que $\frac{[\text{NO}_2^-]_{eq}}{[\text{HNO}_2]_{eq}} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_A}$ à l'équilibre de la réaction acido-basique donc $[\text{NO}_2^-]_{eq} = s \times 10^{\text{pH} - \text{p}K_A}$.

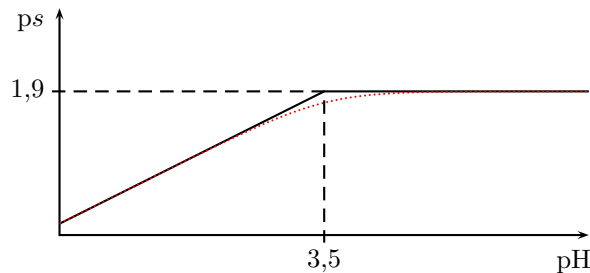
L'expression du produit de solubilité est alors $K_s = \frac{s \times (s \times 10^{\text{pH} - \text{p}K_A})}{(C^\circ)^2}$.

On en déduit $s = C^\circ 10^{(\text{p}K_A - \text{pH} - \text{p}K_s)/2}$.

3. À grand pH, la solubilité vérifie $\text{ps} = \text{p}K_s/2$: on a une asymptote horizontale. À faible pH, la solubilité vérifie $\text{ps} = (\text{p}K_s + \text{pH} - \text{p}K_A)/2$: on a une asymptote croissante (de pente 1/2).

Les deux asymptotes se croisent en $\text{pH} = \text{p}K_A$.

Voici le diagramme asymptotique de solubilité. En pointillés rouges, la courbe exacte.



Exercice 2. Ammoniaque

1. La masse volumique de la solution commerciale est $\rho_{\text{sol}} = d\rho_{\text{eau}}$ où $\rho_{\text{eau}} = 1,000 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

La masse d'un volume V de solution est donc $m_{\text{sol}} = \rho_{\text{sol}}V = d\rho_{\text{eau}}V$. La masse d'ammoniac qui y est dissous est $m(\text{NH}_3) = x(\text{NH}_3)m_{\text{sol}}$ où $x(\text{NH}_3) = 0,28$ est la fraction massique de l'ammoniac.

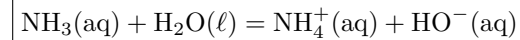
Pour conclure, $m(\text{NH}_3) = x(\text{NH}_3)d\rho_{\text{eau}}V$.

2. La quantité de matière associée est $n(\text{NH}_3) = m(\text{NH}_3)/M(\text{NH}_3)$ où $M(\text{NH}_3) = 17,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ est la masse molaire de l'ammoniac. Ainsi, la concentration molaire de la solution commerciale en ammoniac vaut :

$$c_{\text{com}} = \frac{n(\text{NH}_3)}{V} = \frac{x(\text{NH}_3)d\rho_{\text{eau}}}{M(\text{NH}_3)} = 16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La solution diluée a pour concentration $c = \frac{c_{\text{com}}}{100} = 0,16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3. La base la plus forte présente est l'ammoniac NH_3 et l'acide le plus fort est l'eau H_2O . La réaction prépondérante a pour équation :



Sa constante d'équilibre est :

$$K^\circ = K_B(\text{NH}_4^+(\text{aq})/\text{NH}_3(\text{aq})) = \frac{K_e}{K_B(\text{NH}_4^+(\text{aq})/\text{NH}_3(\text{aq}))} = 10^{-4,80}$$

4. Soit x l'avancement volumique de la réaction.

Le quotient réactionnel s'écrit $Q = \frac{[\text{NH}_4^+] \times [\text{H}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{x^2}{c - x}$.

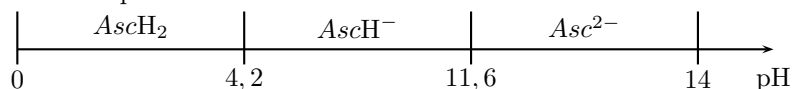
À l'équilibre, $Q_{eq} = K^\circ$ d'où $x_{eq}^2 + K^\circ x_{eq} - K^\circ c = 0$.

x_{eq} est la racine positive : $x_{eq} = 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. C'est aussi la concentration en ions hydroxyde, ce qui permet de calculer le pH :

$$\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]/c^\circ) = -\log(K_e c^\circ / [\text{HO}^-]) = 11,2$$

Exercice 3. Vitamine C

1. Diagramme de prédominance.



2. L'acide ascorbique a pour masse molaire $M = 176 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Sa concentration vaut alors $c = \frac{m}{MV} = 2,84 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La réaction prépondérante est sa réaction avec l'eau qui est une réaction limitée.

On a obtenu à l'exercice B l'expression de l'avancement dans ce cas : $x = \left(\sqrt{K_{A1}^2 + 4K_{A1}C} - K_{A1} \right) / 2 = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Le pH obtenu est alors $\text{pH} = -\log(x/c^\circ) = 2,9$. C'est un pH faible qui risque de provoquer des douleurs d'estomac.

3. La concentration totale est toujours c , mais elle se répartit entre AscH_2 de concentration αc et AscH^- de concentration $(1 - \alpha)c$. Le but est de chercher α en exprimant le pH du mélange en fonction de α .

La réaction prépondérante est $\text{AscH}_2 + \text{AscH}^- = \text{AscH}^- + \text{AscH}_2$ qui ne change pas la composition du système.

On calcule le pH à l'aide du couple $\text{AscH}_2/\text{AscH}^-$:

$$\text{pH} = \text{p}K_{A1} + \log \left(\frac{[\text{AscH}^-]}{[\text{AscH}_2]} \right) = \text{p}K_{A1} + \log \left(\frac{1 - \alpha}{\alpha} \right)$$

On en déduit $\alpha = \frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_{A1}}} = 0,39$.

Ainsi il y a une masse $m = \alpha cMV = 193 \text{ mg}$ d'acide ascorbique et une masse

$m' = (1 - \alpha)cM'V = 353 \text{ mg}$ d'ascorbate de sodium.

Exercice 4. Régulation du pH sanguin

1. Sang normal

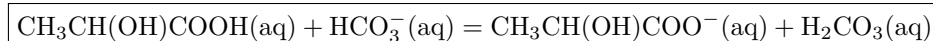
(a) Le pH du sang est très inférieur au $\text{p}K_A$ du couple $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$. Ainsi on peut considérer la présence des ions carbonate CO_3^{2-} comme négligeable.

(b) Comme dans l'exercice C :

$$\begin{aligned} [\text{H}_2\text{CO}_3]_0 &= \frac{c}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_A}} = 1,34 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [\text{HCO}_3^-]_0 &= c - [\text{H}_2\text{CO}_3]_0 = 2,67 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

2. Sang avec acide lactique

(a) La réaction prépondérante a pour équation :



(b) $K^\circ = 10^{6,1-3,9} = 158$: c'est une réaction a priori limitée.

(c) En supposant la réaction quasi-totale, $x_{eq} \approx x_{\max} = 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Le système contient alors :

$$\begin{aligned} [\text{HCO}_3^-]_{eq} &= [\text{HCO}_3^-]_0 - x_{eq} = 2,47 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [\text{H}_2\text{CO}_3]_{eq} &= [\text{H}_2\text{CO}_3]_0 + x_{eq} = 3,34 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-] &= x_{eq} = 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

ainsi qu'une quantité négligeable de $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ ($1,7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

(d) $\text{pH} = \text{p}K_A(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) + \log \left(\frac{[\text{HCO}_3^-]_{eq}}{[\text{H}_2\text{CO}_3]_{eq}} \right) = 7,0$.

On s'est éloigné de l'intervalle optimal : la vie n'est pas possible à ce pH.

(e) Dans la formule précédente, si $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 1,34 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ on obtient $\text{pH} = 7,35$ qui est favorable à la vie.

Exercice 5. Titrage pH-métrique

1. Réaction support du titrage : $\text{AH}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) = \text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$.

Sa constante d'équilibre vaut $K^\circ = \frac{K_A(\text{AH}/\text{A}^-)}{K_A(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-)} = \frac{K_A}{K_e} = 10^{14 - \text{p}K_A}$. Pour la plupart des acides faibles, le $\text{p}K_A$ est très inférieur à 14, donc la constante est très élevée ce qui fait qu'on peut la considérer comme totale.

2. À l'équivalence, $n(\text{AH}) = n(\text{HO}^-)$ soit $C_a V_a = C_b V_{BE}$.

3. Avant l'équivalence

(a) Le réactif limitant est l'ion hydroxyde.

(b) On a alors $\xi_{eq} \approx \xi_{\max} = C_b V_b$ donc $[\text{HO}^-] \approx 0$, $[\text{A}^-] = C_b V_b$ et

$$[\text{AH}] = C_a V_a - C_b V_b = C_b (V_{bE} - V_b)$$

(c) Pour calculer le pH, on utilise la formule d'Henderdon pour le couple AH/A^- :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right) = \text{p}K_A - \log \left(\frac{x}{1 - x} \right)$$

(d) Le pH diverge lorsque $x \rightarrow 1$. L'équivalence se manifeste par un « saut de pH. »

(e) À la demi-équivalence, $\boxed{\text{pH} = \text{p}K_A}$.

(f) L'équivalence est au milieu du saut de pH : $V_{bE} = 13,6 \text{ mL}$.

La concentration de l'acide est alors $\boxed{C_a = \frac{C_b V_{bE}}{V_a} = 1,36 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$.

La demi-équivalence se trouve à $V_b = 6,8 \text{ mL}$ où le $\text{pH} = 4,2$. On en déduit le $\text{p}K_A$ de l'acide : $\boxed{\text{p}K_A = 4,2}$. Il s'agit de l'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$.

Exercice 6. Compétition entre précipités

1. On conclut que la précipitation de l'iodure de mercure est favorisée par rapport à celle de l'iodure de plomb, donc que **le produit de solubilité de l'iodure de mercure est plus faible que celle de l'iodure de plomb**.

2. Lorsque pI diminue, c'est-à-dire lorsque la concentration de I^- augmente, la proportion d'espèces dissoute chute brutalement : **les points anguleux correspondent donc à l'apparition des précipités**.

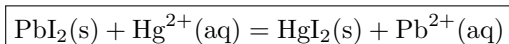
La courbe verte correspond à celui qui apparaît pour le pI le plus élevé, c'est-à-dire la concentration de I^- la plus faible, c'est donc HgI_2 . Et la courbe bleue correspond à l'apparition de PbI_2 .

3. Au point anguleux, la solution est juste saturée donc l'équilibre est atteint. Alors $K_s = c \times [\text{I}^-]_{lim}^2 / (c^\circ)^3$ soit $\boxed{\text{p}K_s = 2 \text{pI}_{lim} - \log(c/c^\circ) = 2 \text{pI}_{lim} - 1}$.

Pour la courbe verte on lit $\text{pI}_{lim} = 13,65$ donc $\boxed{\text{p}K_s(\text{HgI}_2) = 28,3}$.

Pour la courbe bleue on lit $\text{pI}_{lim} = 3,55$ donc $\boxed{\text{p}K_s(\text{PbI}_2) = 8,1}$.

4. La réaction observée dans l'introduction a pour équation :



À l'équilibre, $K^\circ = \frac{a(\text{HgI}_2)_{eq} \times a(\text{Pb}^{2+})_{eq}}{a(\text{PbI}_2)_{eq} \times a(\text{Hg}^{2+})_{eq}} = \frac{a(\text{Pb}^{2+})_{eq} \times (a(\text{I}^-)_{eq})^2}{a(\text{Hg}^{2+})_{eq} \times (a(\text{I}^-)_{eq})^2}$

soit $\boxed{K^\circ = \frac{K_s(\text{PbI}_2)}{K_s(\text{HgI}_2)} = 10^{-8,1+28,3} = 10^{20,1}}$.

Cette constante très élevée explique l'observation : la réaction de changement de précipité est quasi-totale.

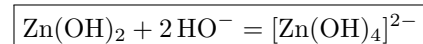
Exercice 7. Précipité amphotère

1. A l'équilibre $K_s = a(\text{Zn}^{2+}) \times a(\text{HO}^-)^2$ donc $a(\text{HO}^-) = \sqrt{K_s/a(\text{Zn}^{2+})}$.

À l'apparition du précipité le zinc est quasiment entièrement sous forme dissoute donc $a(\text{Zn}^{2+}) = C/c^\circ = 10^{-3}$.

Donc $a(\text{HO}^-) = 1,12 \cdot 10^{-7}$ soit $\boxed{\text{pH}_{lim1} = -\log(K_e/a(\text{HO}^-)) = 7,05}$.

2. L'équation de la redissolution est :



Sa constante d'équilibre s'écrit :

$$K^\circ = \frac{a([\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-})_{eq}}{a(\text{Zn}(\text{OH})_2)_{eq} \times (a(\text{HO}^-)_{eq})^2} = \frac{a([\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-})_{eq} \times a(\text{Zn}^{2+})_{eq} \times (a(\text{HO}^-)_{eq})^2}{a(\text{Zn}^{2+})_{eq} \times (a(\text{HO}^-)_{eq})^4 \times a(\text{Zn}(\text{OH})_2)_{eq}}$$

soit $\boxed{K^\circ = \beta_4 K_s = 10^{-1,4}}$.

3. D'après la définition de la constante d'équilibre précédente, à l'équilibre $a(\text{HO}^-)_{eq} = \sqrt{\frac{a([\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-})_{eq}}{K}}$.

Quand il reste un unique grain de précipité et que quasiment tout le zinc est dissous sous forme du complexe $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, alors $a([\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-})_{eq} = C/c^\circ = 10^{-3}$ donc $a(\text{HO}^-)_{eq} = 1,58 \cdot 10^{-1}$ soit $\boxed{\text{pH}_{lim2} = 13,2}$.

4. À l'équilibre, $a(\text{Zn}^{2+}) = \frac{K_s}{a(\text{HO}^-)^2}$ et $a([\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}) = K a(\text{HO}^-)^2$ donc $s = [\text{Zn}^{2+}] + [[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}] = \frac{K_s (c^\circ)^3}{[\text{HO}^-]^2} + K [\text{HO}^-]^2 / c^\circ$.

On dérive : $\frac{ds}{d[\text{HO}^-]} = -2 \frac{K_s (c^\circ)^3}{[\text{HO}^-]^3} + 2 K [\text{HO}^-] / c^\circ$.

La dérivée s'annule pour $[\text{HO}^-] = (K_s/K)^{1/4} c^\circ = 1,33 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ soit

$\boxed{\text{pH}_{min} = 10,1}$.